

学校代码: 10246
学 号: 22112020088

復旦大學



课 程 论 文

基于钎互连的工艺发展

院 系: 微电子学院

专 业: 电子信息

姓 名: 韩宙

完 成 日 期: 2023 年 6 月 1 日

摘要

互联工艺中 Al 逐渐被 Cu 取代，因为铜的电阻率更小，抗电迁移性能更强，但是 Cu 互连的问题也很突出，就是在高温退火的条件下，很容易向 Si 中扩散形成铜的硅化物，极大的提升电阻率。为了克服 Cu 互连扩散的问题，一般采用预先生长一层 Ta/TaN 作为铜扩散的阻挡层和粘附层，来防止 Cu 在高温退火条件下扩散。

随着集成电路特征尺寸的不断缩小，集成电路先进技术介电已经发展到 10nm 及以下，传统的 Ta/TaN 体系已经不能满足工艺发展的需要。。Ru、Co、Mo 等一些新型合金材料由于具备较低的电阻率、与 Cu 的粘附性好等优点，被用来研究作为下一代的粘附层或者阻挡层材料。这些材料相对于 Ta 的优势是电导率相对较高可以不需要 PVD 生长籽晶层，直接进行 Cu 互连中的 Cu 电镀。

本文中主要介绍了 Ru 金属作为阻挡层材料的基本性质、优势与劣势，回顾 Ru 金属作为阻挡层材料的发展最后应用 Ru 金属的对于 Cu 的黏附性高而对于 Si 黏附性较差的以及电阻率低而具备的可以直接电镀铜的优势将 Ru 金属应用在新的工艺中，从而备受关注。

关键词 Ru 互连；阻挡层；Cu 互连；ALD 技术

目录

1 铜互连阻挡层简介	1
1.1 集成电路技术发展	1
1.2 Cu 互连技术	1
1.3 Cu 阻挡层技术	1
2 Ru 阻挡层	2
2.1 纯 Ru 阻挡层	3
2.2 掺杂的 Ru 阻挡层	4
3 基于 AS-ALD 工艺的 Ru 互连	6
3.1 DDT 选择性验证	6
3.1.1 DDT 选择性吸附	7
3.1.2 DDT 去除	7
3.2 AS-ALD 选择性生长	7
3.3 工艺性能表征	7
4 Ru 阻挡层工艺与其他工艺对比	7

插图目录

1 Ru 阻挡层在不同温度下退火的电阻率	3
2 Ru 阻挡层直接电镀稳定性	3
3 Cu/Ru 体系下的不同温度 XRD 图像	4
4 TEM 图像 (a)Cu/Ru/ SiO_2 (b)Cu/Ru-N/ SiO_2	5
5 XRD 谱图 Ru/Si	5
6 XRD 谱图 Ru-N/Si	5
7 (a) 传统通孔结构示意图 (b) 利用 AS-ALD 生长 ZnO/Ru 阻挡层结构示意图	6
8 在 $120^\circ C$ 条件下将 Cu 与 SiO_2 浸泡 DDT 的浸润角区别	6
9 经过 DDT 浸泡后 Cu 与 SiO_2 的 XPS 光谱峰值	6
10 (a) SiO_2 分别浸泡 DDT 与不浸泡情况下 ZnO 生长情况 (b) Cu 分别浸泡 DDT 与不浸泡情况下 ZnO 生长后的元素比与浸泡过 DDT 的 SiO_2 对比 (c) 浸泡过 DDT 的 Cu 和 SiO_2 结构生长 ZnO 的 ALD 循环次数与最终生长选择比	7
11 经过 H_2 条件下 $150^\circ C$ 5min 处理后的 Cu 表面的浸润角测量	7
12 经过 H_2 条件下 $150^\circ C$ 5min 处理后的表面 XPS 光谱, 右上角小窗为 Cu 表面, 其他部分为 SiO_2 表面	7

13	TEM 图像与 EDS 图像 mapping (a) 在 DDT 浸泡后的 SiO_2 生长 ZnO-ALD(50 cycles) (b) 在 DDT 浸泡后的 SiO_2 生长 ZnO-ALD(150 cycles) (c) 在 DDT 浸泡后的 Cu 生长 ZnO-ALD(50 cycles) (d) 在 DDT 浸泡后的 Cu 生长 ZnO-ALD(50 cycles)	8
14	在 ZnO 表面与在经过 DDT 浸泡并移除后的 Cu 表面 ALD 生长 Ru 的厚度与循环关系	9
15	在 ZnO 表面与在经过 DDT 浸泡并移除后的 Cu 表面 ALD 生长 Ru 的 XRD 图谱	9
16	(a)Cu(60nm)/Ru(4nm)/ZnO(0nm) 不同温度下退火 XRD 图谱 (b)Cu(60nm)/Ru(4nm)/ZnO(1nm) 不同温度下退火 XRD 图谱 (c)Cu(60nm)/Ru(4nm)/ZnO(2nm) 不同温度下退火 XRD 图谱 (d) 不同温度退火情况下不同 ZnO 厚度的方阻变化	9
17	不同阻挡层之间性质对比	10

1 铜互连阻挡层简介

1.1 集成电路技术发展

集成电路技术（IC）是实现当今社会数字化与智能化的技术基础，它促进了社会的经济繁荣，提升了现代科技水平。当前，依托于信息技术及软件技术的快速发展，集成电路技术也在其带领下得到了快速的更新，逐渐引领未来人工智能技术及计算机网络技术的前行。表 1.1 展示了 IC 在每个发展阶段的集成度，自 20 世纪 60 年代起，集成电路的集成度经历了从 1 个元件到至今超过 10⁹ 个元件的发展历程，逐渐实现了全球大规模的发展，形成了全新的技术产业链，与此同时，芯片制造也正在向晶圆代工进行转变。

迄今为止，IC 芯片的集成度已超过十亿，进入了极大规模集成电路（GLSI）发展的时代，并且摩尔定律依然在 IC 中延续，每隔 18 个月芯片上元器件的数量就上升一倍，这使得 IC 集成度不断提高，互连线层数不断增加，对集成电路晶圆加工精度的要求也就越来越高。2018 年中美贸易争端，更凸显了集成电路芯片制造技术的极端重要性。因此，为了拉近与国际顶尖水平的差距，并摆脱我国高端精密芯片依赖进口的现状，开展 10 nm 及以下 IC 技术节点的研发对促进我国微电子技术发展具有重大意义。

1.2 Cu 互连技术

随着集成电路特征尺寸的持续缩小，铝（Al）布线所引起的互连电阻及 RC 延迟不断增加，这限制了集成电路的发展。1997 年，IBM 公司利用双大马士革工艺完成了 Cu 互连技术，Cu 互连技术是指在集成电路互连层的制造中，采用 Cu 金属取代传统的 Al 金属作为布线材料。铜互连技术相对于铝互连有着诸多的优势，首先，Cu 具有比 Al 更低的电阻率，这可以极大地缩短 RC 延迟时间；其次，铜互连技术采用碳掺杂 SiO₂ 材料取代传统的 SiO₂ 成为互连线之间的隔离层，这极大地削减了互连层厚度，降低了互连电容，并提高了器件的灵敏度；最后，IC 芯片在使用过程中由于布线材料过热会出现电子迁移现象，严重影响了产品的质量，而 Cu 相对于 Al 具有更高的熔点（Cu 1083°C，Al 660°C），有效降低了布线金属电子迁移的频率，提高了产品的良率及可靠性。因此，Cu 互连技术及工艺在 IC 晶圆制造过程中的应用逐渐得到应用。

1.3 Cu 阻挡层技术

Cu 阻挡层是指使用铜（Cu）材料作为阻挡层的一种技术，用于集成电路制造中。铜具有良好的电导性能，但在一些情况下，它可能会扩散到其他层，引起电路的故障。为了解决这个问题，Cu 阻挡层被引入到集成电路的制造过程中。

钨是最早用于 Cu 互连阻挡层的材料之一。它具有良好的热稳定性和电阻率，可以有效阻止铜的扩散。然而，钨的主要缺点是它的成本较高，而且在某些情况下可能与铜发生反应，导致电阻增加。

钽（Ta）是一种常用的阻挡层材料，在集成电路制造中被广泛应用。它具有以下几个优势，抑制铜扩散能力：钽具有出色的抑制铜扩散能力。它可以有效地阻止铜从互连层扩散到其他层，从而减少电路中的故障和损失。这是使用钽作为 Cu 互连阻挡层的主要优势之一。优异的热稳定性：钽具有良好的热稳定性，可以在高温下保持其性能和结构的稳定。这对于集成电路的制造和工作过程至关重要，因为制造过程中涉及到高温处理步骤，而电路在使用过程中也会受到高温环境的影响。电阻率适中：钽的电阻率适中，既不过高也不过低。这使得钽作为阻挡层材料时能够提供良好的电导性能，同时避免信号传输延迟的增加。与铜的兼容性：钽与铜具有较好的兼容性，不会发生显著的反应或相互扩散。这意味着钽阻挡层可以与铜互连层紧密结合，形成稳定和可靠的界面。可靠性和可制备性：钽材料具有良好的可靠性和可制备性，制造商可以使用现有的工艺和设备来实现钽阻挡层的制备。这使得钽成为一种经济有效且可行的选择。而钽氮化物（Ta₂N₃）在热稳定性方面相对较好，能够承受高温处理和工作环境。因此，在高温应用中，Ta/Ta₂N₃ 可能比纯钽更适合作为阻挡层材料。

然而，为了满足铜技术节点不断缩小的需求，传统材料和工艺面临挑战。由于铜的高电阻率，在 Ta/Ta₂N₃ 上直接电化学沉积是不现实的。因此，需要通过物理气相沉积（PVD）或化学气相沉积（CVD）预沉积铜种子层，但铜种子层的不均匀性对现代 20nm 以下甚至 10nm 以下 Cu 技术节点的无缺陷填充具有破坏性的影响。为了在纳米尺度上成功地超填充沟槽，需要具有超薄尺寸、高电阻率和稳定性的新型铜扩散势垒材料。所以人们着力于开发新一代的 Cu 互连材料，其中 Co, Mo 和 Ru 等金属备受关注，因为其在满足 Cu 阻挡层的性质外还由于其具有较低的电阻率可以直接在阻挡层表面进行电镀。

新一代的阻挡层材料需要具备以下的理想条件包括：

1. 对铜金属和介电层的粘附性
2. 与铜的不混溶和防止铜在高温下的扩散能力
3. 铜的直接接触具有良好的导电性
4. 可以在介电层上的均匀沉积超薄膜

只有满足这些条件才有可能被采用到新型的阻挡层材料之中，这里我们着重介绍 Ru 金属在 Cu 互连中的发展与应用。

2 Ru 阻挡层

Ru 是一种空气稳定的金属，电阻率 ($\rho_{Ru} = 7.1\mu\Omega \cdot cm$) 比 Ta ($\rho_{Ta} = 7.1\mu\Omega \cdot cm$) 低得多，允许直接电化学镀铜。更重要的是，Ru 的熔点高达 2334 °C，溶解度可以忽略不计，但与铜的润湿性极好，在高温下对电镀铜具有良好的粘附性。因此，Ru 被认为是替代传统扩散势垒材料的一种很有前途的候选材料。Ru 还可以通过 PVD、CVD、ALD 等气相沉积方法，可以将 Ru 阻挡层的薄膜放置在固体衬底上，湿法方式生长例如电镀等。

如图1所示, 在 Cu/Ru/Si 体系中, 经过恰当温度的退火 Ru 的电阻率最低可以达到 $3\mu\Omega\cdot\text{cm}$, 同时体系的失效温度要超过 500°C , 这就说明 Ru 作为阻挡层的潜力与稳定性。

如图2所示, 由于 Ru 的电阻率极低, 所以不需要任何的籽晶层 Cu 就可以直接在 Ru 表面进行电镀同时需要的电压非常的低, 在前几个循环的电镀中, 其开路的电镀电压为 0.5, 而经过前几层铜电镀后其需要的开路电压接近于 0 且在 100 层以上循环电镀生长过程中没有任何的变化, 这就说明了 Ru 对于 Cu 直接电镀的性能优越性与低损耗性。在实验中可以通过磁控溅射技术, 可以在硅片上沉积的 20nmRu 薄膜上并在 Running 表面电镀 Cu 层, 其 Cu ED 效率高达 95%。

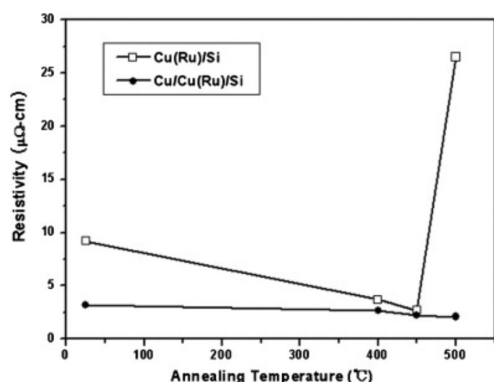


图 1: Ru 阻挡层在不同温度下退火的电阻率

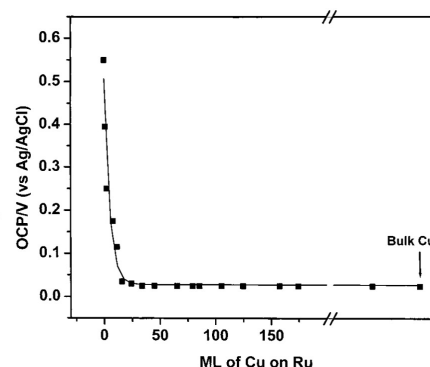


图 2: Ru 阻挡层直接电镀稳定性

2.1 纯 Ru 阻挡层

通过 PVD 溅射与铜电镀得到的 Cu/Ru/SiO₂ 体系可以维持在高温退火的情况下不产生新的相且不互相扩散。如图3所示在室温情况下与在 600°C 温度退火都的 XRD 峰值都相同, 说明没有任何新的相产生, 直到 800°C 的温度下退火, XRD 图谱中也没有任何新的峰值位置变化, 只有峰值变化。这就说明 Ru 作为阻挡层的潜力与稳定性。

但是显然更高温度的退火就会让 Cu/Ru/SiO₂ 体系失效, 一般认为这样的失效原因为失效出现在高退火温度下, 是由多晶硅化钨的形成引发的, 进一步促进铜向硅衬底的扩散, 形成铜硅化物突起。从而导致阻挡层失效的。

在某种程度上, 钨薄膜的质量对铜的相互扩散行为有决定性的影响。钨晶界的存在是缺陷位点, 大大加速了铜通过钨阻挡层的相互扩散。图4(a) 证明使用 Ru 薄膜作为 Cu 扩散屏障层的失败是由于其柱状颗粒结构, 促进了铜原子在高温下穿透硅衬底。他们的横断面透射电子显微镜 (TEM) 结果清楚地显示了在硅衬底上垂直取向的 Ru 薄膜的柱状微观结构。在 550°C 退火后, Ru 薄膜从 Si 衬底中分离, Cu 通过 Ru 柱状晶界进入下面的 Si 中, 导致 Cu/Ru/Si 体系的降解。

可以观察到透射电子显微镜的结果清楚地显示了在硅衬底上垂直取向的 Ru 薄膜的柱状微观结构。在 550°C 退火后, Ru 薄膜从 Si 衬底中分离, Cu 通过 Ru 柱状晶界渗透到下面的 Si 中, 导致 Cu/Ru/Si 体系的降解。

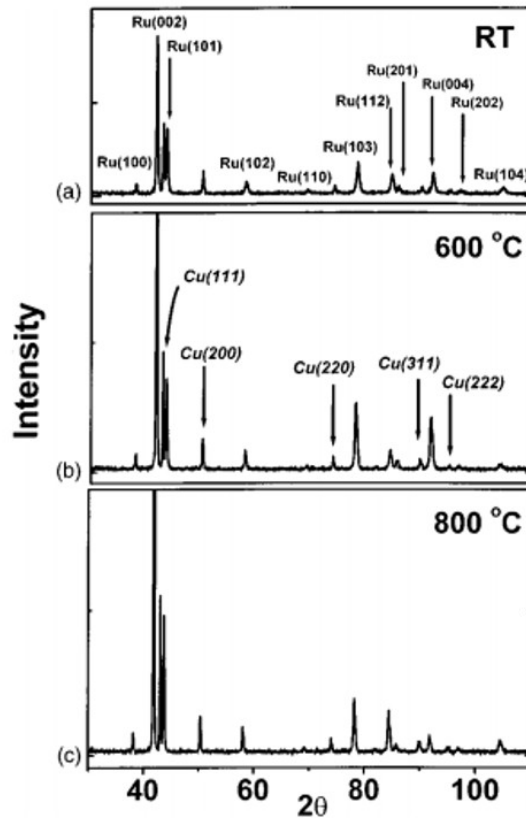


图 3: Cu/Ru 体系下的不同温度 XRD 图像

然而，在 Ru 薄膜中引入异物会导致非晶态结构的形成，从而消除柱状结构的形成，控制晶界，最终提高铜的相互扩散阻力。图4(b)(c) 证明，氮溶解到 Ru 薄膜中形成了具有 10 倍高薄片电阻的非晶结构，掺杂延迟了钨硅化物的形成，减少了铜向介质层的扩散。进行 N 掺杂之后 Cu/Ru 表面的粘附性没有明显的变化但是 Ru/SiO₂ 明显没有柱状的颗粒所创造的间隙，而是彼此之间紧密贴合的粘连在了一起。

2.2 掺杂的 Ru 阻挡层

在前一节提到了在 Ru 薄膜中引入杂质会导致非晶态结构的形成，从而消除柱状结构的形成，控制晶界，最终提高铜的相互扩散阻力。并且给出了 TEM 图整明在 Ru-N/SiO₂ 体系中相比与 Ru/SiO₂ 粘附性有显著的提升，不存在任何的柱状颗粒，认识具有清晰完整的晶向边界，不存在 Cu 向 SiO₂ 的轻易扩散。

如图5所示，由于 Ru/SiO₂ 体系的粘附力较差，所以在较低温度 (500°C) 情况下进行退火就已经开始出现了 Ru₂Si₃ 化合物，相对对于 Cu/Ru 体系 800°C 都不会时出现新品向的体系来说有明显的差距。但是通过在 Ru 生长中掺杂 N 之后形成的 Ru-N/SiO₂ 体系中 Ru-N 与 SiO₂ 之间粘附紧密，有明显的晶界而不会出现柱状的颗粒从而更容易保持稳定。所以可以在高达 800°C 情况下进行退火保持晶向稳定，不出现 Ru 的硅化物。

掺杂杂质使得 Ru 与 SiO₂ 的原理总的来说也很简单，就是通过一些外来元素例如硼 (B)、

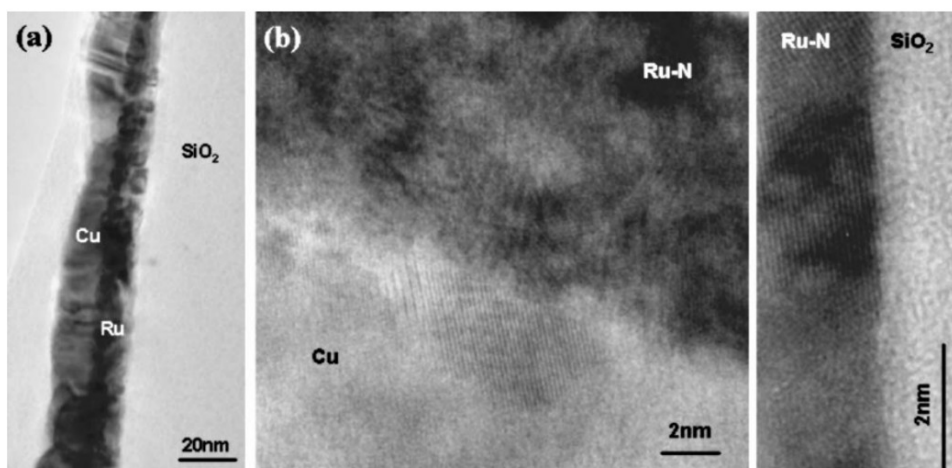
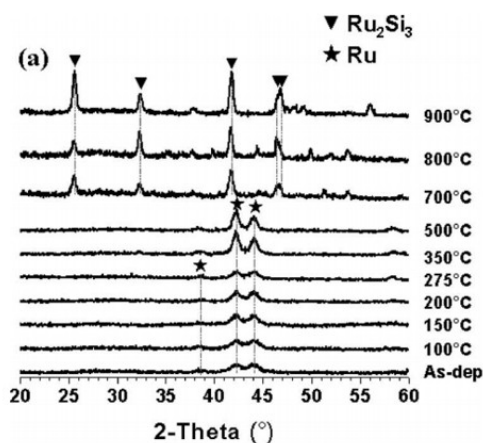
图 4: TEM 图像 (a)Cu/Ru/SiO₂ (b)Cu/Ru-N/SiO₂

图 5: XRD 谱图 Ru/Si

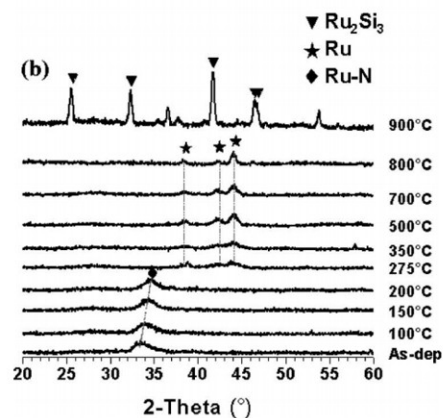


图 6: XRD 谱图 Ru-N/Si

磷 (P) 和碳 (C) 能够诱导非晶态 Ru 薄膜的形成, 从而显著提高了 Ru 薄膜防止 Cu 相互扩散的能力。在低介电层上沉积了 12 nm 的 Ru (P) 薄膜, 有效地阻止了铜在 800 °C、5 min 条件下扩散到硅片中。有些研究证明, 在热退火条件下, Ru-B-C 的 5 nm 薄膜形成非晶相的温度明显高于纯 Ru, 掺杂膜在 750 °C 时热稳定。金属元素也可以作为掺杂剂, 与 Ru 形成非晶结构, 提高其热稳定性。

但是这样的掺杂存在的主要问题就是通过掺杂确实可以让 Ru 与 low-k 介质的粘附变得稳定但是也极大的影响了 Ru 的电阻率, Ru-N 阻挡层的电阻率被极大的提升了甚至远超过正常的 Ta/TaN 体系。这使得 Ru 系金属在作为阻挡层方面对比传统的阻挡层材料 Ta/TaN 没有明显的优势, 所以在经过一段时间的热潮之后便逐渐落寞, 很少有人继续研究下去了。但是 Ru 的低电阻率与对 Cu 高的粘附性的特点将会对接下来的工艺研究起到重要的作用。

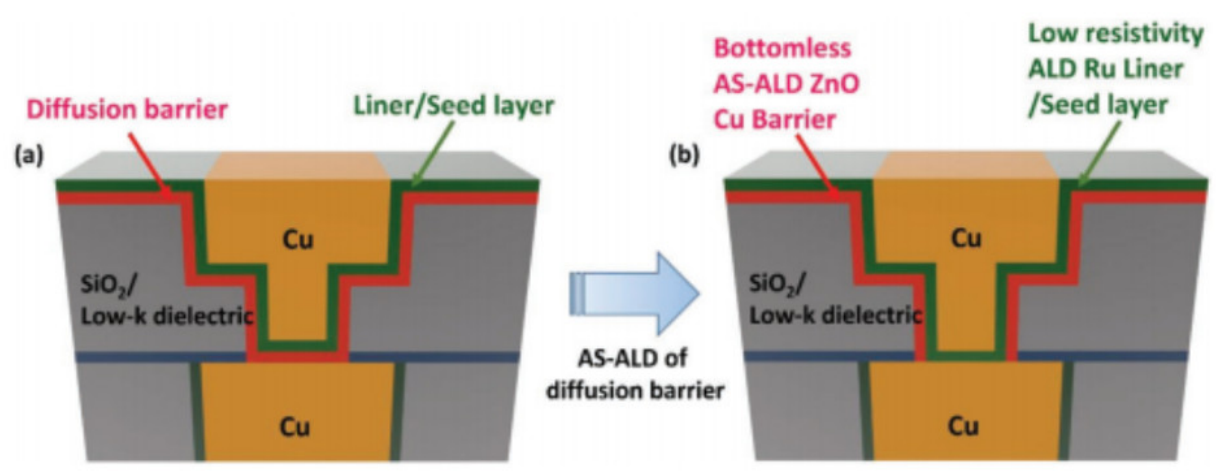


图 7: (a) 传统通孔结构示意图 (b) 利用 AS-ALD 生长 ZnO/Ru 阻挡层结构示意图

3 基于 AS-ALD 工艺的 Ru 互连

3.1 DDT 选择性验证

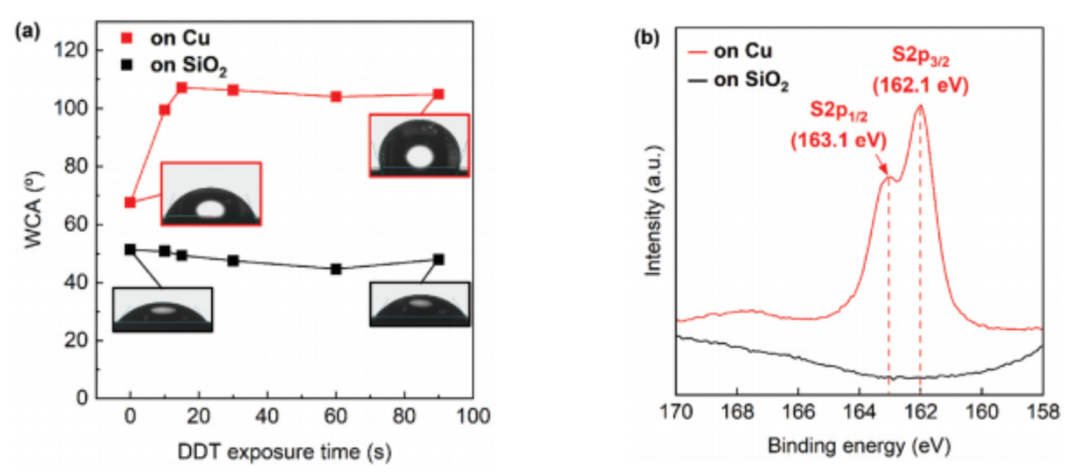


图 8: 在 120°C 条件下将 Cu 与 SiO₂ 浸泡 DDT 图 9: 经过 DDT 浸泡后 Cu 与 SiO₂ 的 XPS 光谱峰值

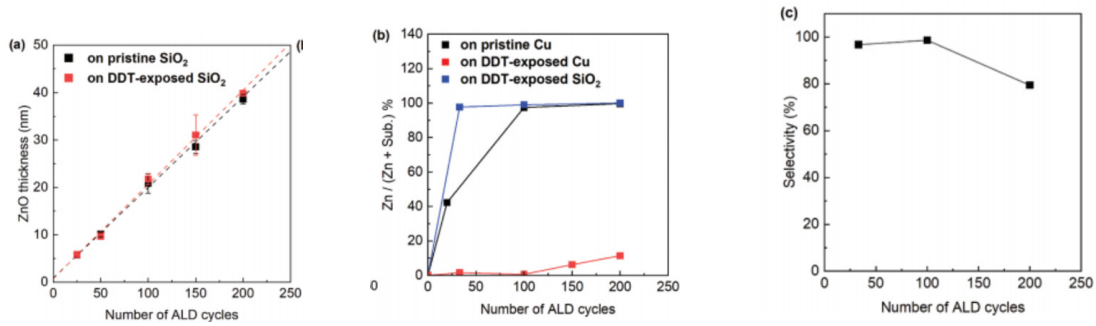


图 10: (a) SiO_2 分别浸泡 DDT 与不浸泡情况下 ZnO 生长情况 (b) Cu 分别浸泡 DDT 与不浸泡情况下 ZnO 生长后的元素比与浸泡过 DDT 的 SiO_2 对比 (c) 浸泡过 DDT 的 Cu 和 SiO_2 结构生长 ZnO 的 ALD 循环次数与最终生长选择比

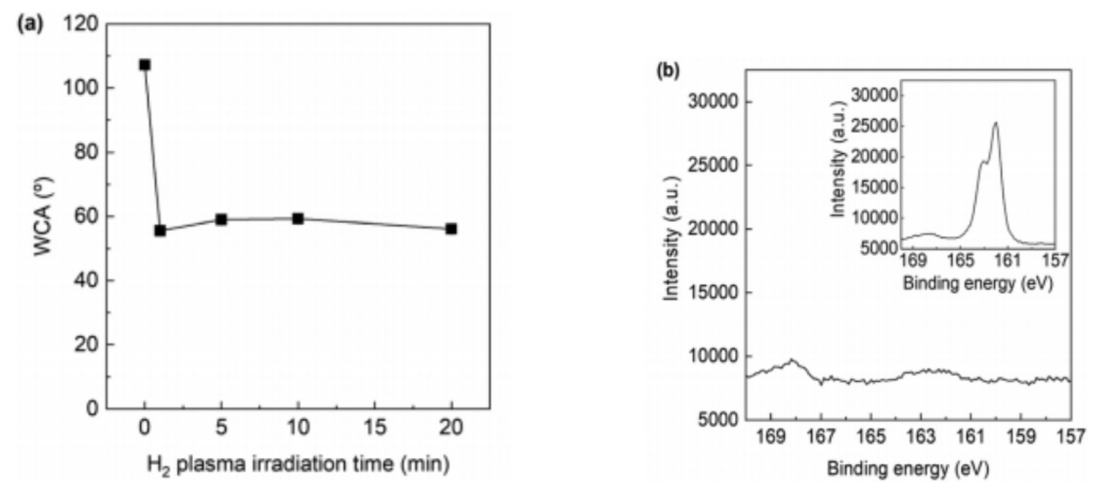


图 11: 经过 H_2 条件下 150°C 5min 处理后的 Cu 表面的浸润角测量 图 12: 经过 H_2 条件下 150°C 5min 处理后的表面 XPS 光谱, 右上角小窗为 Cu 表面, 其他部分为 SiO_2 表面

3.1.1 DDT 选择性吸附

3.1.2 DDT 去除

3.2 AS-ALD 选择性生长

3.3 工艺性能表征

4 Ru 阻挡层工艺与其他工艺对比

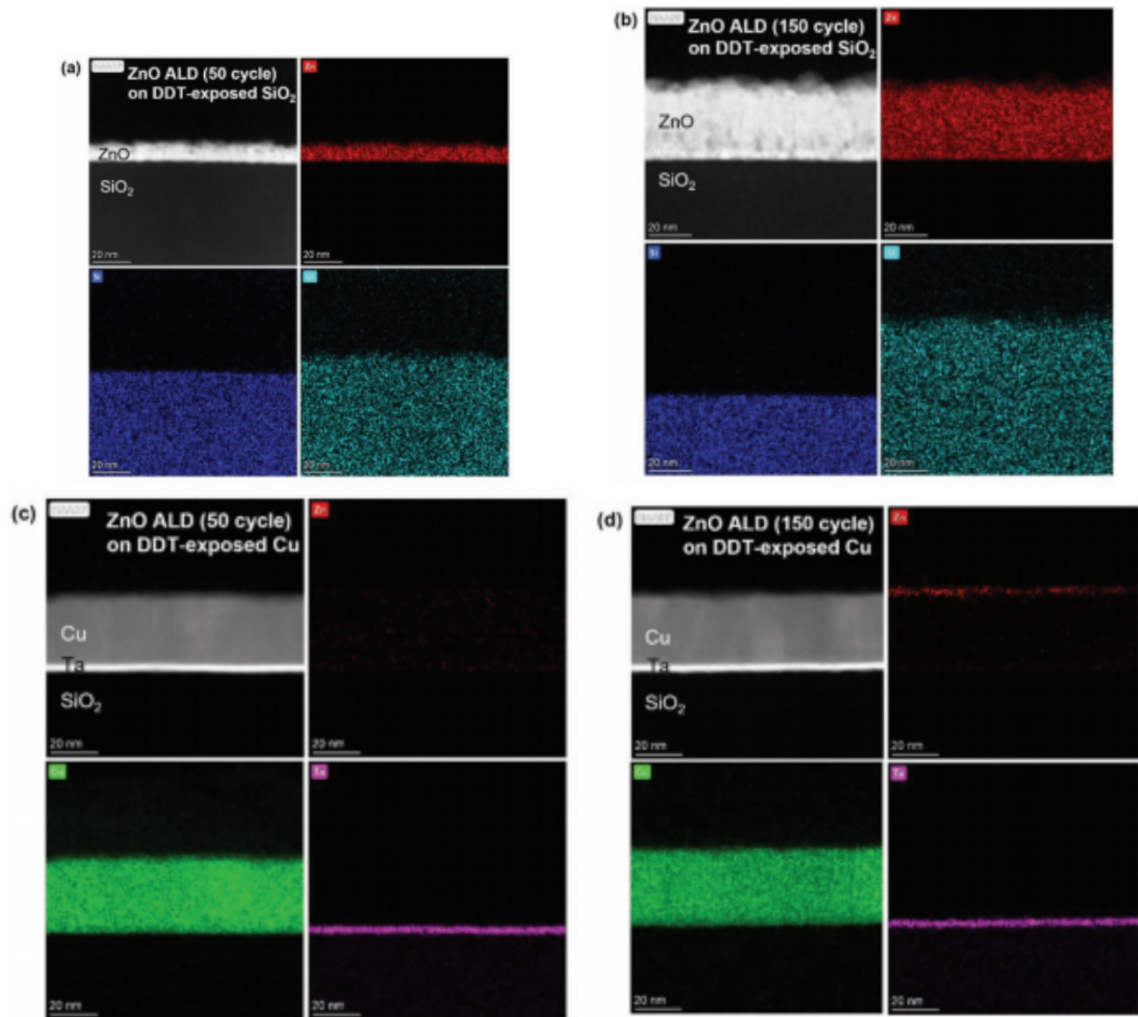


图 13: TEM 图像与 EDS 图像 mapping (a) 在 DDT 浸泡后的 SiO_2 生长 ZnO-ALD(50 cycles) (b) 在 DDT 浸泡后的 SiO_2 生长 ZnO-ALD(150 cycles) (c) 在 DDT 浸泡后的 Cu 生长 ZnO-ALD(50 cycles) (d) 在 DDT 浸泡后的 Cu 生长 ZnO-ALD(50 cycles)

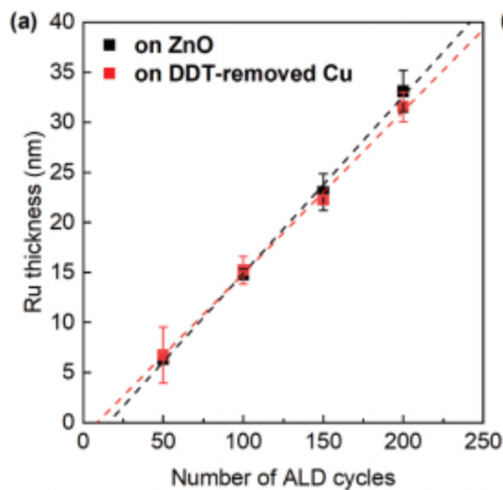


图 14: 在 ZnO 表面与在经过 DDT 浸泡并移除后的 Cu 表面 ALD 生长 Ru 的厚度与循环关系

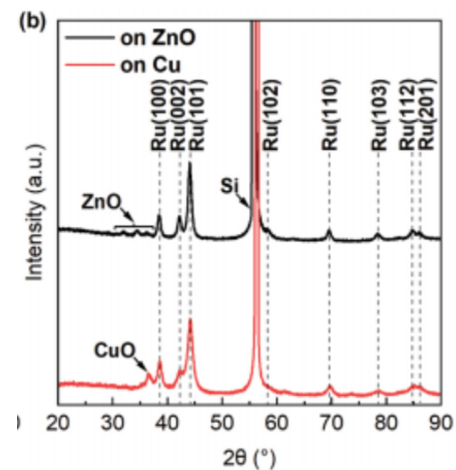


图 15: 在 ZnO 表面与在经过 DDT 浸泡并移除后的 Cu 表面 ALD 生长 Ru 的 XRD 图谱

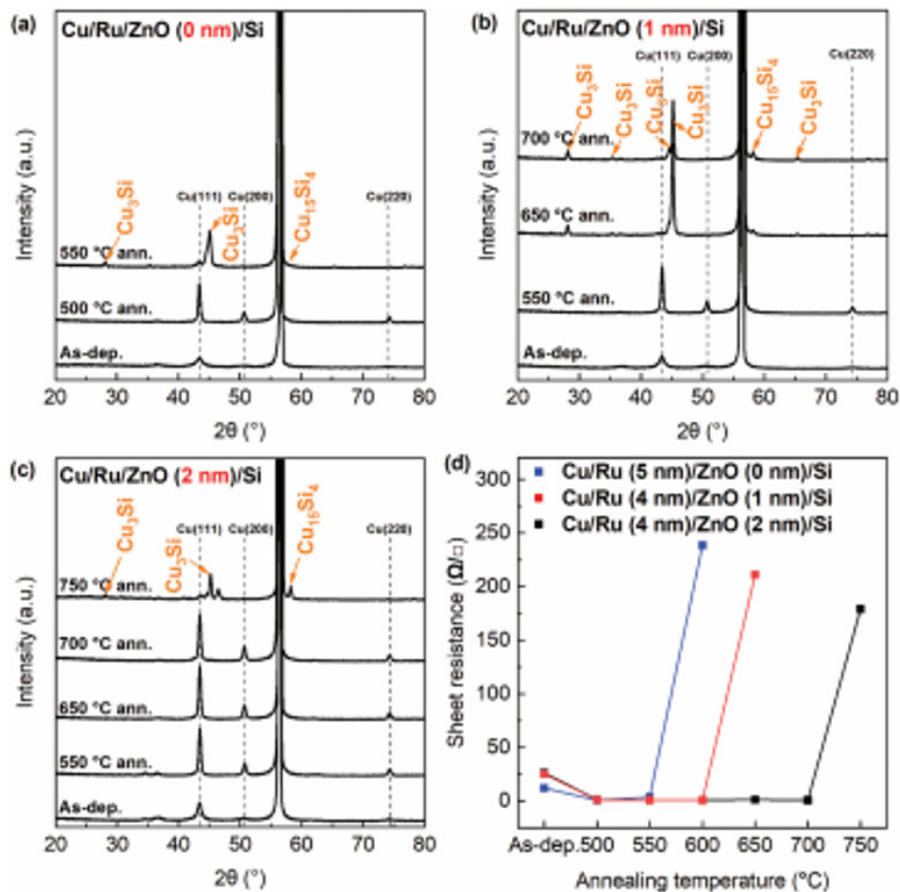


图 16: (a)Cu(60nm)/Ru(4nm)/ZnO(0nm) 不同温度下退火 XRD 图谱 (b)Cu(60nm)/Ru(4nm)/ZnO(1nm) 不同温度下退火 XRD 图谱 (c)Cu(60nm)/Ru(4nm)/ZnO(2nm) 不同温度下退火 XRD 图谱 (d) 不同温度退火情况下不同 ZnO 厚度的方阻变化

Barrier materials	Resistivity [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	Failure temperature [$^{\circ}\text{C}$]	Annealing time [min]
Ru (4 nm) /ZnO (2 nm)	25~55	750	10
Ru (4 nm) /TaCN (2 nm)	-	600	30
RuTaN (10 nm)	300	750	30
RuTiN (10 nm)	190	750	30
Ru (5 nm)	50	500	30
RuMn (5 nm)	250	600	30
RuAlO (15 nm)	210	700	30
RuSiN (8 nm)	200	700	30
TaN (5 nm)	-	500	30
TaN (30 nm)	1550	650	30
TiN (32 nm)	200	650	30

图 17: 不同阻挡层之间性质对比